

(3)

(11)Publication number : 2003-053194  
 (43)Date of publication of application : 25.02.2003

(51)Int.Cl. B01J 35/02  
 A61L 9/00  
 A61L 9/22  
 B01D 39/14  
 B01D 53/86  
 B01J 27/224  
 B01J 35/04  
 C04B 38/00  
 C04B 41/85

(21)Application number : 2001-250848

(71)Applicant : SEIWA KOGYO KK  
 JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
 CORP  
 FUJISHIMA AKIRA  
 (72)Inventor : KURIYANO NOBUKI  
 ISHIKAWA SAKAE  
 TAKASE SHOZO

**(54) PHOTOCATALYST SUPPORTING BODY AND METHOD OF MANUFACTURING POROUS BASE MATERIAL FOR THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material which is more hardly damaged for a porous base material of a photocatalyst supporting body.

**SOLUTION:** The photocatalyst supporting body is constituted by coating the porous ceramic base material with a photoreactive semiconductor mainly composed of titanium oxide and firing the film formed by drying and solidifying the coating thereby forming a microporous film. The porous ceramic base material described above is constructed by forming an aluminous film on a porous silicon carbide skeleton body.



**\* NOTICES \***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In photocatalyst support which carries out coating of the photoactive semiconductor which used titanium oxide as the main ingredients to a porous substrate of quality of ceramics, calcinates a film which carried out dry solidification and forms a detailed porous film, Photocatalyst support using a substrate which forms a film of quality of alumina on a skeleton porous body of quality of silicon carbide as a porous substrate of quality of ceramics.

[Claim 2]It is a manufacturing method of a porous substrate of quality of ceramics in the photocatalyst support according to claim 1, A manufacturing method characterized by carrying out simultaneous calcination of these silicon carbide and the alumina after making it dry since foam is impregnated with a silicon carbide slurry, carrying out coating of the alumina to a skeleton porous body which is not calcinated after this desiccation and making it dry it.

[Claim 3]The manufacturing method according to claim 2 which dries in arbitrary fields 1000 \*\* or less.

[Claim 4]The manufacturing method according to claim 3 which calcinates at 1300-1500 \*\*.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the photocatalyst support which carries out decomposition removal of the odorant and the toxic substance in the air, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the air having contained the nasty smell substance and the toxic substance is contacted to photoactive semiconductors, such as a titanium dioxide, and it irradiates with ultraviolet radiation, and the device from which a malodorous substance and a toxic substance are disassembled and removed in a semiconductor surface is publicly known, and is used for the air cleaner or the room air conditioner. In the photocatalyst filter which supported the photoactive semiconductor used for these devices, a titanium dioxide is adopted as a photoactive semiconductor and is mainly \*\*\*\*\* about the particles of a titanium dioxide -- the swage block (honeycomb) which carries out corrugated processing of the titanium oxide content paper, and has breathability -- what was formed in \*\* is common.

[0003]However, although there is an advantage which the quality-of-paper corrugated honeycomb filter which consists of this titanium oxide content paper impregnates [advantage] with adsorption auxiliary agents, such as activated carbon, with titanium oxide, and may increase

initial adsorption power, a substrate is vulnerable and it has a fault which cannot perform re-activation treatment by rinsing after adsorption saturation. Then, use of the durable quality of ceramics or a metallic rigid substrate is proposed as an improvement of the vulnerable substrate of such a quality-of-paper honeycomb. Although support of titanium oxide to these rigidity substrate needs the catalyst membrane formation by printing and the support process of titanium oxide takes difficulty as compared with the quality-of-paper honeycomb which can support titanium oxide by an easy means like a \*\*\*\* lump, it has an advantage which can perform re-activation treatment by rinsing easily.

[0004]Have proposed previously the invention shown in the application for patent 2000-83505 as photocatalyst support which uses such a rigid substrate, and this, The outstanding effect of obtaining the photocatalyst support fixed to the rigid substrate of the quality of ceramics in the photoactive semiconductor of high activity which is rich in a fine-pores nature stoma, and has high film strength is done so.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the invention of the above-mentioned patent application, the porous substrate of the quality of ceramics is formed from any one of the quality of alumina, the quality of alumina silica, the quality of a cordylite, or the quality of silicon carbide.

[0006]Although the substrate by that quality of alumina has high hardness and abrasion resistance, is thermodynamically stable, and is excellent in heat resistance, its oxidation resistance is also high and it has the feature which has high specific surface area, since structure is constituted precisely as for this substance that is ionic bond nature ceramics, If temperature becomes high, the amplitude of the thermal oscillation of each atom will be applied and comparatively big expansion will be produced. For this reason, a coefficient of thermal expansion is large and weak to a thermal shock. Junction is good, since very PORASU [ surface / of alumina which is a substrate ], can obtain the characteristic that high specific surface area can be obtained from the reasons whose a coefficient of thermal expansion both alumina and titanium oxide are oxide ceramics, and is near wettability is good etc., but. If heat load takes for alumina at the time of calcination, the rate which a substrate damages from the character in which it is weak to a thermal shock as mentioned above will become high.

[0007]Since the substrate by the quality of silicon carbide has high covalent bond nature, it is a difficulty degree of sintering, but its scientific stability is high, is excellent in heat resistance and corrosion resistance, and are high hardness and abrasion resistance. And since a part of amplitude of the thermal oscillation of each atom is absorbed by change of a bond angle, the substance of covalent bond nature has the small increase in interatomic distance, therefore its grade of thermal expansion is low. The coefficient of thermal expansion is the grade that that in non-oxide ceramics is also a little higher than silicon nitride, sialon, etc., and since thermal conductivity is high, it is strong to a thermal shock. Even when 500 \*\* is calcinated after titanium oxide coating from such low-thermal-expansion nature of silicon carbide, and the characteristic of high heat conductivity, a substrate breakage rate is low. However, to titanium oxide, since the difference of a coefficient of thermal expansion is large, in a cooling process, a tensile stress occurs strongly among both, and it is easy to produce a crack in titanium oxide membrane.

[0008]As mentioned above, in junction between different-species ceramics called the substrate and titanium oxide of the quality of alumina, or the quality of silicon carbide at the time of calcination, originate in thermal shock property, and breakage arises in a substrate, or, Or it originates in the difference in a coefficient of thermal expansion, stress occurs in a joining section, and fault, like breakage arises in the junction exfoliation and ceramics side in which a tensile stress is lost may happen. This invention solves such a technical problem and it aims at proposing the construction material which is harder to damage about the porous substrate of photocatalyst support.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A means which this invention took in order to solve an aforementioned problem, In photocatalyst support which carries out coating of the photoactive

semiconductor which used titanium oxide as the main ingredients to a porous substrate of quality of ceramics, calcinates a film which carried out dry solidification and forms a detailed porous film, It is characterized by making a porous substrate of the quality of ceramics into structure in which a film of quality of alumina was formed on a skeleton porous body of quality of silicon carbide. It is good to divert an invention shown in the above-mentioned application for patent 2000-83505 as a formation mode of a photoactive semiconductor in such an invention.

[0010]While quality of silicon carbide has a high strength characteristic, it has a weak point where it is easy to produce a crack in titanium oxide from a difference in a coefficient of thermal expansion, but it is compensated with forming a buffer layer of quality of alumina which has a coefficient of thermal expansion about the middle of titanium oxide and silicon carbide for a weak point of a difference in the coefficient of thermal expansion. That is, between silicon carbide with a small coefficient of thermal expansion, and titanium oxide with a large coefficient of thermal expansion, By forming a buffer layer of alumina with a coefficient of thermal expansion of these middle extent, this buffer layer absorbs a difference of a coefficient of thermal expansion, reduces coating of titanium oxide, and remaining stress at the time of calcination, and controls breakage of a substrate, and generating of chalking.

[0011]As a manufacturing method of a porous substrate of quality of ceramics which forms a film of quality of alumina on a skeleton porous body of such quality of silicon carbide, in this invention. After making it dry since foam is impregnated with a silicon carbide slurry, carrying out coating of the alumina to a skeleton porous body which is not calcinated after this desiccation and making it dry it, a manufacturing method carrying out simultaneous calcination of these silicon carbide and the alumina is proposed. 350-700 \*\* of less than 1000 \*\* is [ the drying temperature region ] preferably suitable, and 1300-1500 \*\* of not less than 1000 \*\* is [ calcination temperature region ] preferably suitable.

[0012]In a process of a substrate generally known conventionally, when laminating two or more quality of ceramics, it is a conventional means to carry out a process of desiccation and calcination about one quality of ceramics, respectively. That is, it will pass through a process of coating → dry → calcination → cooling of the coating (for example, dip coating) → dry → calcination → cooling → 2nd ceramics of the 1st ceramics. On the other hand, in a process of this invention, judging a flexible polyurethane foamed body as foam, making it dry, after impregnating this with a silicon carbide slurry, and removing foam generates a skeleton porous body. And carry out dip coating, for example, and a skeleton porous body which is not calcinated after that desiccation was made to dry alumina, then means to calcinate this alumina and silicon carbide under it simultaneously are taken. That is, it is a process of coating → dry → simultaneous calcination → cooling of the coating → dry → 2nd ceramics of the 1st ceramics.

[0013]Thus, by performing simultaneous calcination, at the elevated temperature, an interface reaction occurs between silicon carbide and alumina, mullite ( $3\text{Al}_{2}\text{O}_{3}\text{SiO}_{2}$ ) is formed in it, and a firm combination can be obtained. And since this surface oxide film has the surface physical property of alumina fundamentally, its junction to titanium oxide is good as mentioned above. Therefore, while being able to obtain a substrate with little breakage from the heat characteristic of silicon carbide, titanium oxide is attached, and \*\* is good, it becomes difficult to separate by existence of a mullite layer as a buffer layer, and generating of a crack is also controlled. And a part with still few processes of calcination and cooling and a thermal shock can be suppressed, and slimming of a process is also attained.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, a concrete example and the example of an examination are shown and the suitable embodiment of this invention is described.

[0015]

[Example]titanium dioxide content -- sol -- coating of the liquid was carried out to three kinds of porous substrates (size: 245 mm×295 mm×20mm and quantity : 30 sheets each), it was calcinated, and it was considered as the sample. The average value ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) of the amount of titanium dioxide installation of the completed sample, film hardness (H), and a breakage rate (%) were measured. Measurement of film hardness is performed based on regulation of JIS K5400.

This result is shown in Table 1.

[Table 1]

試料名	添着量(g/m <sup>2</sup> )	膜硬度(H)	破損率(%)
試料A	1298	6	33
試料B	1145	3	8
試料C	1214	6	5

[0016] That for which, as for the items of sample A-C, the sample A used the alumina ceramic porous body (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:76% and, SiO<sub>2</sub>:19% and, a void content: 85%) as a porous substrate, That for which the sample B used the silicon carbide ceramic porous body (SiC:67%, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:12%, SiO<sub>2</sub>:19%, and a void content: 85%) as a porous substrate, And the sample C uses a silicon carbide-alumina ceramic compound porous body (50-150-micrometer alumina membrane is formed on a silicon carbide ceramic porous body). The sample C is excellent in a breakage rate to the sample A, and is surpassed by the amount of installation and hardness of titanium oxide to the sample B as Table 1 shows.

[0017] In the process of the sample C which is the photocatalyst support concerning this invention, foam is removed by judging a flexible polyurethane foamed body, impregnating with silicon carbide ceramic slurry first, and drying this at 350-700 \*\*, and it is considered as a skeleton porous body. And with un-calcinating, a skeleton porous body is dried at 350-700 \*\*, after carrying out dip coating of the alumina, and the porous substrate after this alumina coating and desiccation is calcinated at 1300-1500 \*\*, and, subsequently it cools. Thus, the effect shown in Table 2 has been acquired by considering it as the process of carrying out simultaneous calcination of silicon carbide and the alumina. That is, improvement in production time shortening and the yield is attained.

[Table 2]

	製造に要する時間(h)	基材破損率(%)
通常焼結工程	30~35	9
同時焼結工程	20~25	4

[0018]

[The example 1 of an examination] In order to check the surface porosity in each substrate of sample A-C, the photograph which carried out SEM observation about the porous base material surface before carrying out coating of the titanium dioxide is shown in drawing 1 - drawing 3.

[0019]

[The example 2 of an examination] Sample A-C was carried in the small testing machine shown in Table 3 as a filter, this testing machine was installed in the sealing testing laboratory of 6-m<sup>3</sup> made from stainless steel, and after being filled up with ammonia smell mind to around 5 ppm, circulation blowing operation was started. And concentration was measured with the gas detector (made by a gas tech company) for every predetermined lapsed time. This is shown in Table 4.

[Table 3]

種類	フィルター面積(m <sup>2</sup> )	フィルター種類	通過風速(m/sec)	紫外線ランプ	光強度照射面基準
小型試験機	0.0346m <sup>2</sup> × 3段	A B C	0.16 0.16 0.17	10W×2	2.1mW/cm <sup>2</sup>

[Table 4]

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度 (ppm)	除去率 (%)	濃度 (ppm)	除去率 (%)	濃度 (ppm)	除去率 (%)
0分時後	5.3		4.9		5.0	
2分時後	4.2	20.8	4.0	18.4	4.1	18.0
4分時後	3.6	32.1	3.2	34.7	3.8	24.0
6分時後	3.4	35.9	2.8	42.9	3.4	32.0
8分時後	3.0	43.4	2.5	49.0	3.1	38.0
10分時後	2.5	52.8	1.8	63.4	2.8	44.0
15分時後	2.1	60.4	1.4	71.4	2.0	60.0
30分時後	1.5	71.7	0.8	83.7	1.2	76.0
45分時後	1.2	77.4	0.6	87.8	0.9	82.0
60分時後	1.1	79.3	0.4	91.8	0.6	88.0

[0020] The filter C which starts this result at this invention showed the middle performance of the filters A and B. This shows that intensity of the substrate was able to be strengthened, maintaining the function outstanding as photocatalyst support.

[0021]

[The example 3 of an examination] Although the sulfur-containing inorganic compound often expressed as "a smell to which the onion rotted" has hydrogen sulfide, this substance is a thing to the extent that a bad smell is checked by the low concentration of a ppb level. Since the photocatalyst method was dramatically effective also in this deodorization, the performance of filter A-C was checked and compared also about this according to the same test condition as the example 2 of an examination. The initial concentration of hydrogen sulfide is 1.5 ppm. The result is shown in Table 5.

[Table 5]

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度 (ppm)	除去率 (%)	濃度 (ppm)	除去率 (%)	濃度 (ppm)	除去率 (%)
0分時後	1.52		1.54		1.52	
5分時後	1.24	18.4	1.42	7.8	1.02	32.9
10分時後	0.80	47.4	1.32	14.3	0.75	50.7
20分時後	0.91	40.1	1.28	16.9	0.65	57.2
30分時後	0.70	54.0	1.09	29.2	0.50	67.1
45分時後	0.45	70.4	0.81	34.7	0.32	79.0
60分時後	0.40	73.7	0.55	64.3	0.18	88.2
90分時後	0.18	88.2	0.30	80.5	0.05	96.7
120分時後	0.08	94.7	0.18	88.3	0.02	98.7
150分時後	0.02	98.7	0.10	93.5	0.005	99.7

[0022] Table 5 shows that the filter C concerning this invention is dramatically high-achieving in the field of a ppb level. The result of this table 5 and the result of previous Table 4 show about performance that it is very excellently. Generally, it is well known in the case of removal of inorganic compounds, such as ammonia and hydrogen sulfide, that performance will deteriorate by by-products which generate and remain to a filter surface, such as a nitrate and lead sulfate. Therefore, when it became operation with the system, filter washing surely had to be maintained frequently, but in this maintenance work, the filter was sometimes plentifully damaged from the past example. However, if it is a filter concerning this invention, since it excels in intensity as mentioned above, it can be rich in endurance, and a longer-life filter can be provided.

[0023]

[The example 4 of an examination] In recent years, the toxicity of the volatile organic compound (VOC) represented by formaldehyde is pointed out. Also in various industry, it is a situation where many harmful gas-like substances must be processed by establishment of odor control law and the PRTR method. Then, in order that the photocatalyst support of this invention might check whether it is effective also to organic nature gas, it examined by making the acetaldehyde of typical organic nature gas applicable to removal.

[0024] Above-mentioned filter A-C was carried in the testing machine shown in Table 6 and drawing 4, and this testing machine was installed in the sealing testing laboratory of 30-m<sup>3</sup> made from stainless steel. And after being filled up with the acetaldehyde bad smell to around 5 ppm, circulation blowing operation was started, and acetaldehyde concentration was measured with the 1312 type multi-gas monitor (made by INOVA) for every predetermined lapsed time. The result is shown in Table 7.

[Table 6]

種類	フィルター面積(m <sup>2</sup> )	フィルター種類	通過風速(m/sec)	紫外線ランプ	光強度照射面基準
試験機SSC-25	0.144m <sup>2</sup> × 3段	A B C	0.288 0.293 0.290	20W × 9 (各段3本)	2.5mW/cm <sup>2</sup>

[Table 7]

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)
0分時後	5.00		4.98		5.01	
5分時後	4.52	9.6	4.51	9.4	4.16	17.0
10分時後	4.03	19.4	3.98	20.1	3.64	27.3
20分時後	3.02	39.6	3.04	40.0	2.95	41.2
30分時後	2.61	47.8	2.77	44.4	2.45	51.1
45分時後	2.13	57.4	2.31	53.6	1.75	65.1
60分時後	1.55	69.0	1.62	67.5	1.29	74.2
90分時後	0.72	85.6	0.90	81.9	0.61	87.8
120分時後	0.51	89.8	0.68	86.7	0.26	94.8
150分時後	0.33	93.4	0.49	90.2	0.13	97.4

[0025] As for the removing speed in that and a ppm level, from Table 7, just all three sorts of filter A-C of differences of some removing speed look equally. However, if set to the ppb level after dropping below 1 ppm, the filter of A and C whose surface is porosity more too will demonstrate the performance. Although the titanium oxide surface reaction in a low concentration area is fundamentally seen as a primary response, in this field, reaction velocity is proportional to the concentration of the substance which contacts or sticks to the titanium oxide surface. \*\*\*\*\* [ that the size of removal public efficiency has the large surface area which can incorporate more substances since the air content supplied to a device in an exam is about 1 law ] -- it is determined at the point to say.

[0026]

[Effect of the Invention] By having made it the substrate which mixed the quality of silicon carbide, and the quality of alumina, i.e., the porous substrate of the structure which covered the skeleton porous body by the quality of silicon carbide qualitatively of alumina, according to this invention, It can be hard to be divided in porosity, the big advantage that the crack generation of the titanium oxide membrane as a photoactive semiconductor and exfoliation can be controlled can be acquired, and high-reliability and long lasting photocatalyst support can be provided now. By taking in the technique of simultaneous calcination to the process, the improvement in the yield and time reduction become possible, and it contributes also to a cost cut.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The SEM photograph which observed the base material surface in front of titanium oxide coating about the sample A of the example.

[Drawing 2]The SEM photograph which observed the base material surface in front of titanium oxide coating about the sample B of the example.

[Drawing 3]The SEM photograph which observed the base material surface in front of titanium oxide coating about the sample C of the example.

[Drawing 4]The outline sectional view showing the structure of the testing machine used in the example 4 of an examination.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

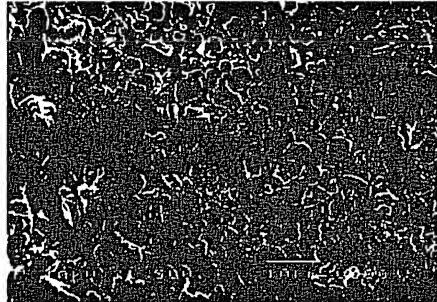
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

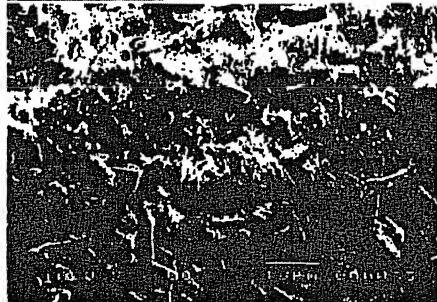
## DRAWINGS

---

### [Drawing 1]



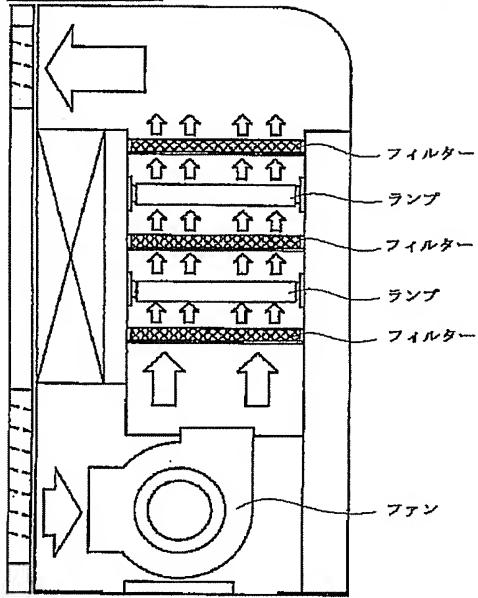
### [Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-53194

(P2003-53194A)

(43) 公開日 平成15年2月25日 (2003.2.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 01 J 35/02  
A 61 L 9/00  
9/22  
B 01 D 39/14  
53/86

識別記号

F I  
B 01 J 35/02  
A 61 L 9/00  
9/22  
B 01 D 39/14  
B 01 J 27/224

コード (参考)  
J 4 C 0 8 0  
C 4 D 0 1 9  
4 D 0 4 8  
B 4 G 0 6 9  
M

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 7 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2001-250848(P2001-250848)

(22) 出願日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(71) 出願人 391056114  
盛和工業株式会社  
神奈川県横浜市都筑区川向町957-7

(71) 出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 591115936  
藤嶋 昭  
神奈川県川崎市中原区中丸子710-5  
(74) 代理人 10006/644  
弁理士 竹内 裕

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 光触媒担持体とその多孔性基材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミナ質又は炭化珪素質の基材と酸化チタンという異種セラミックス間の接合においては、焼成時に、熱衝撃特性に起因して基材に破損が生じたり、あるいは、熱膨張係数の違いに起因して接合部分に応力が発生し、接合剥離や、引っ張り応力に負けるセラミックス側で破損が生じるなどの不具合が起こり得る。この発明はこのような課題を解決するものであり、光触媒担持体の多孔性基材について、より損傷し難い材質を提案することを目的とする。

【解決手段】 酸化チタンを主成分とした光反応性半導体をセラミック質の多孔性基材に塗工し、乾燥凝固させた膜を焼成して、微細孔性の膜を形成してなる光触媒担持体において、そのセラミック質の多孔性基材を、炭化珪素質の骨格多孔体上にアルミナ質の膜を形成した構造とすることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンを主成分とした光反応性半導体をセラミック質の多孔性基材に塗工し、乾燥凝固させた膜を焼成して、微細孔性の膜を形成してなる光触媒担持体において、

セラミック質の多孔性基材として、炭化珪素質の骨格多孔体上にアルミナ質の膜を形成してなる基材を使用したことを特徴とする光触媒担持体。

【請求項2】 請求項1記載の光触媒担持体におけるセラミック質の多孔性基材の製造方法であって、

発泡体に炭化珪素スラリーを含浸させてから乾燥させ、この乾燥後の未焼成の骨格多孔体にアルミナを塗工して乾燥させた後、これら炭化珪素及びアルミナを同時焼成することを特徴とする製造方法。

【請求項3】 乾燥を1000°C以下の任意の領域で行う請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 焼成を1300~1500°Cで行う請求項3記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、空気中の臭気物質や有害物質を分解除去する光触媒担持体とその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、異臭物質、有害物質を含んだ空気を二酸化チタン等の光反応性半導体に接触させて、紫外光を照射し、半導体表面において悪臭物質、有害物質を分解、除去する装置は公知であり、空気清浄機やルームエアコンに利用されている。これらの装置に使用される光反応性半導体を担持した光触媒フィルターには、主として二酸化チタンが光反応性半導体として採用され、二酸化チタンの微粒子を漉き込んだ酸化チタン含有紙をコルゲート加工して通気性を有する蜂の巣(ハニカム)状に形成したものが一般的である。

【0003】しかしながら、かかる酸化チタン含有紙からなる紙質コルゲートハニカムフィルターは、活性炭等の吸着助剤を酸化チタンと共に含浸させて初期吸着力を増大させ得る利点はあるが、基質が脆弱で吸着飽和後の水洗による再賦活処理ができない欠点を有している。そこで、このような紙質ハニカムの脆弱な基質の改善として、耐久性のあるセラミック質もしくは金属質の剛性基材の利用が提案されている。これら剛性基材への酸化チタンの担持は、焼付による触媒成膜を必要とし、漉き込みのような安易な手段で酸化チタンを担持可能な紙質ハニカムに比して酸化チタンの担持工程に難を要するが、水洗による再賦活処理を容易に行い得る利点を有している。

【0004】このような剛性基材を使用した光触媒担持体として先に、特願2000-83505に示す発明を提案してあり、これは、セラミック質の剛性基材に、細

孔性気孔に富み且つ高い膜強度を有する高活性の光反応性半導体を定着した光触媒担持体を得るという優れた効果を奏するものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記特許出願の発明では、セラミック質の多孔性基材を、アルミナ質、アルミナシリカ質、コーライト質又は炭化珪素質のいずれか1つから形成している。

【0006】そのアルミナ質による基材は、高硬度、耐摩擦性をもち、熱力学的に安定で耐熱性に優れ、耐酸化性も高く、高い比表面積を有する特徴をもつが、イオン結合性セラミックであるこの物質は構造が緻密に構成されているため、温度が高くなるとそれぞれの原子の熱振動の振幅が加え合わされて、比較的大きな膨張を生じる。このため、熱膨張係数が大きく、熱衝撃に弱い。アルミナと酸化チタンは両者とも酸化物セラミックスであり、熱膨張係数が近い、濡れ性がよいなどの理由から接合が良好で、基材であるアルミナの表面が非常にポーラスなために高い比表面積を得られるという特性を得られるが、焼成時にアルミナに熱負荷がかかると、前記のように熱衝撃に弱いという性質から、基材が破損してしまう割合が高くなる。

【0007】また、炭化珪素質による基材は、共有結合性が高いため難焼結性であるが、科学的安定度が高く、耐熱性、耐食性に優れ、高硬度、耐摩擦性である。そして、共有結合性の物質は個々の原子の熱振動の振幅の一部が結合角の変化によって吸収されるので、原子間距離の増加が小さく、したがって熱膨張の程度が低い。その熱膨張係数は、非酸化物セラミックスの中でも窒化珪素、サイアロンなどよりやや高い程度であり、また、熱伝導率が高いので熱衝撃に強い。このような炭化珪素の低熱膨張性、高熱伝導率の特性から、酸化チタン塗工後に500°C焼成した場合でも基材破損率は低い。しかし、酸化チタンに対し熱膨張係数の差が大きいため、冷却過程において両者の間に引っ張り応力が強く発生し、酸化チタン膜にクラックが生じやすい。

【0008】以上のように、アルミナ質又は炭化珪素質の基材と酸化チタンという異種セラミックス間の接合においては、焼成時に、熱衝撃特性に起因して基材に破損が生じたり、あるいは、熱膨張係数の違いに起因して接合部分に応力が発生し、接合剥離や、引っ張り応力に負けるセラミックス側で破損が生じるなどの不具合が起こり得る。この発明はこのような課題を解決するものであり、光触媒担持体の多孔性基材について、より損傷し難い材質を提案することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためにはこの発明が採った手段は、酸化チタンを主成分とした光反応性半導体をセラミック質の多孔性基材に塗工し、乾燥凝固させた膜を焼成して、微細孔性の膜を形成して

なる光触媒担持体において、そのセラミック質の多孔性基材を、炭化珪素質の骨格多孔体上にアルミナ質の膜を形成した構造とすることを特徴としている。なお、このような発明における光反応性半導体の形成態様としては、上述の特願2000-83505に示す発明を流用するのがよい。

【0010】炭化珪素質は高強度特性をもつ一方で熱膨張係数の違いから酸化チタンにクラックが生じやすいという弱点をもつが、その熱膨張係数の違いという弱点を、酸化チタンと炭化珪素の中間程度の熱膨張係数をもつアルミナ質の緩衝層を形成することで補うものである。つまり、熱膨張係数の小さい炭化珪素と熱膨張係数の大きい酸化チタンとの間に、これらの中間程度の熱膨張係数をもつアルミナの緩衝層を形成することにより、この緩衝層が熱膨張係数の差を吸収し、酸化チタンの塗工、焼成時における残留応力を低減し、基材の破損、ショーキングの発生を抑制する。

【0011】このような炭化珪素質の骨格多孔体上にアルミナ質の膜を形成してなるセラミック質の多孔性基材の製造方法として本発明では、発泡体に炭化珪素スラリーを含浸させてから乾燥させ、この乾燥後の未焼成の骨格多孔体にアルミナを塗工して乾燥させた後、これら炭化珪素及びアルミナを同時焼成することを特徴とした製造方法を提案する。その乾燥温度域は1000°C未満、好ましくは350~700°Cが適しており、焼成温度域は1000°C以上、好ましくは1300~1500°Cが適している。

【0012】従来一般的に知られている基材の製法では、複数のセラミック質を積層する場合、1つのセラミック質についてそれぞれ乾燥・焼成の工程を実施するのが慣用手段となっている。すなわち、第1のセラミックスの塗工（たとえばディップコーティング）→乾燥→焼成→冷却→第2のセラミックスの塗工→乾燥→焼成→冷却の過程を経ることになる。これに対し、この発明の製

法では、発泡体としてたとえば軟質ポリウレタン発泡体を裁断し、これに炭化珪素スラリーを含浸させた後に乾燥させて発泡体を除去することで骨格多孔体を生成する。そして、その乾燥後の未焼成の骨格多孔体にアルミナをたとえばディップコーティングして乾燥させ、続いて、このアルミナとその下の炭化珪素とを同時に焼成するという手段をとっている。つまり、第1のセラミックスの塗工→乾燥→第2のセラミックスの塗工→乾燥→同時焼成→冷却という過程になっている。

【0013】このように同時焼成を行うことにより、その高温で、炭化珪素とアルミナとの間に界面反応が起こってムライト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) が形成され、強固な結合を得ることができる。そして、この表面酸化膜は基本的にアルミナの表面物性をもつため、上述のように酸化チタンとの接合が良好である。したがって、炭化珪素の熱特性から破損の少ない基材を得られるとともに、緩衝層としてのムライト層の存在により、酸化チタンの付きがよくて剥がれ難くなり、クラックの発生も抑制される。そしてさらに、焼成及び冷却の工程が少ない分、熱衝撃を抑えられるし、工程のスリム化も達成される。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、具体的実施例と試験例を示して本発明の好適な実施の形態を説明する。

#### 【0015】

【実施例】二酸化チタン含有ゾル液を3種類の多孔性基材（寸法：245mm×295mm×t20mm・数量：各30枚）に塗工して焼成し、試料とした。完成した試料の二酸化チタン添着量の平均値 (g/m<sup>2</sup>)、膜硬度 (H)、破損率 (%) を測定した。なお、膜硬度の測定はJIS K5400の規定に準拠して行っている。この結果を表1に示す。

【表1】

試料名	添着量(g/m <sup>2</sup> )	膜硬度(H)	破損率(%)
試料A	1298	6	33
試料B	1145	3	8
試料C	1214	6	5

【0016】試料A~Cの内訳は、試料Aが、多孔性基材としてアルミナセラミック多孔体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 76% ·  $\text{SiO}_2$  : 19% · 空孔率 : 85%) を使用したもの、試料Bが、多孔性基材として炭化珪素セラミック多孔体 ( $\text{SiC}$  : 67% ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 12% ·  $\text{SiO}_2$  : 19% · 空孔率 : 85%) を使用したもの、そして試料Cが、炭化珪素-アルミナセラミック複合多孔体（炭化珪素セラミック多孔体の上に50~150μmのアルミナ膜を形成）を使用したものである。表1からわかるとおり、試料Cは、試料Aに対しては破損率で優

れ、試料Bに対しては酸化チタンの添着量及び硬度で優っている。

【0017】本発明に係る光触媒担持体である試料Cの製法では、まず、軟質ポリウレタン発泡体を裁断して炭化珪素セラミックスラリーを含浸させ、これを350~700°Cで乾燥させて発泡体を除去し骨格多孔体とする。そして、未焼成のまま骨格多孔体にアルミナをディップコーティングした後に350~700°Cで乾燥させ、そして該アルミナ塗工・乾燥後の多孔性基材を1300~1500°Cで焼成し、次いで冷却する。この

ように炭化珪素及びアルミナを同時焼成する工程とすることにより、表2に示す効果を得られている。すなわ

ち、製造時間短縮と歩留りの向上が達成されている。  
【表2】

	製造に要する時間(h)	基材破損率(%)
通常焼成工程	30~35	9
同時焼成工程	20~25	4

#### 【0018】

【試験例1】試料A~Cの各基材における表面多孔性を確認するために、二酸化チタンを塗工する前の多孔性基材表面についてSEM観察した写真を、図1~図3に示す。

#### 【0019】

【試験例2】試料A~Cを表3に示す小型の試験機にフ

ィルターとして搭載し、この試験機をステンレス製6m<sup>3</sup>の密閉試験室に設置して、アンモニア臭気を5ppm前後まで充填してから循環送風運転を開始した。そして、所定の経過時間毎に濃度をガス検知管（ガステック社製）によって測定した。これを表4に示す。

#### 【表3】

種類	フィルター面積(m <sup>2</sup> )	フィルター種類	通過風速(m/sec)	紫外線ランプ	光強度照射面基準
小型試験機	0.0346m <sup>2</sup> ×3段	A B C	0.16 0.16 0.17	10W×2	2.1mW/cm <sup>2</sup>

#### 【表4】

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)
0分時後	5.3		4.9		5.0	
2分時後	4.2	20.8	4.0	18.4	4.1	18.0
4分時後	3.6	32.1	3.2	34.1	3.8	24.0
6分時後	3.4	35.9	2.8	42.9	3.4	32.0
8分時後	3.0	43.4	2.5	49.0	3.1	38.0
10分時後	2.5	52.8	1.8	63.4	2.8	44.0
15分時後	2.1	60.4	1.4	71.4	2.0	60.0
30分時後	1.5	71.7	0.8	83.7	1.2	76.0
45分時後	1.2	77.4	0.6	87.8	0.9	82.0
60分時後	1.1	79.3	0.4	91.8	0.6	88.0

【0020】この結果において、本発明に係るフィルターCは、フィルターA、Bの中間の性能を示した。これは、光触媒担持体として優れた機能を維持しながら基材の強度を強くすることができたことを示している。

#### 【0021】

【試験例3】よく「タマネギが腐ったような臭い」と表現される含硫無機化合物に硫化水素があるが、この物質

はppbレベルの低濃度で臭気が確認されるほどのものである。光触媒法はこの脱臭にも非常に有効なので、これについても、試験例2と同様の試験条件にてフィルターA~Cの性能を確認・比較した。なお、硫化水素の初期濃度は1.5ppmである。その結果を表5に示す。

#### 【表5】

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)
0分時後	1.52		1.54		1.52	
5分時後	1.24	18.4	1.42	7.8	1.02	32.9
10分時後	0.80	47.4	1.32	14.3	0.75	50.7
20分時後	0.91	40.1	1.28	16.9	0.35	57.2
30分時後	0.70	54.0	1.09	29.2	0.50	67.1
45分時後	0.45	70.4	0.81	34.7	0.32	79.0
60分時後	0.40	73.7	0.55	64.3	0.18	88.2
90分時後	0.18	88.2	0.30	80.5	0.05	93.7
120分時後	0.08	94.7	0.18	88.3	0.02	98.7
150分時後	0.02	98.7	0.10	93.5	0.005	99.7

【0022】表5より、本発明に係るフィルターCがp-pbレベルの領域で非常に成績のよいことがわかる。この表5の結果及び先の表4の結果から、性能については非常に高水準にあることがわかる。一般に、アンモニア、硫化水素といった無機化合物の除去の際、フィルター表面に生成し残留する硝酸塩、硫酸鉛等の副生成物により性能が劣化することはよく知られている。そのため、実機での稼働となった場合、どうしてもフィルター洗浄のメンテナンスを頻繁に行わなければならないが、過去の例から、このメンテナンス作業においてフィルターが破損してしまうことが多々あった。しかし、本発明に係るフィルターであれば、上記のように強度的に優れているので耐久性に富み、より寿命の長いフィルターを提供することができる。

## 【0023】

【試験例4】近年、ホルムアルデヒドに代表される揮発

種類	フィルター面積(m <sup>2</sup> )	フィルター種類	通過風速(cm/sec)	紫外線ランプ	光強度照射面基準
試験機SSC-25	0.144m <sup>2</sup> × 3段	A B C	0.288 0.293 0.290	20W × 9 (各段3本)	2.5mW/cm <sup>2</sup>

【表6】

	フィルターA		フィルターB		フィルターC	
	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)	濃度(ppm)	除去率(%)
0分時後	5.00		4.98		5.01	
5分時後	4.52	9.6	4.51	9.4	4.16	17.0
10分時後	4.03	19.4	3.98	20.1	3.34	27.3
20分時後	3.02	39.6	3.04	40.0	2.95	41.2
30分時後	2.61	47.8	2.77	44.4	2.45	51.1
45分時後	2.13	57.4	2.31	53.6	1.75	65.1
60分時後	1.55	69.0	1.62	67.5	1.29	74.2
90分時後	0.72	85.6	0.90	81.9	0.61	87.8
120分時後	0.51	89.8	0.66	86.7	0.26	94.8
150分時後	0.33	93.4	0.49	90.2	0.13	97.4

【0025】表7から、フィルターA～Cの3種とも、若干の除去速度の差こそあれ、ppmレベルでの除去速度は同等にみえる。ただし、1ppmを割ってからのpbレベルになってくると、やはり表面がより多孔質であるAとCのフィルターが性能を発揮している。基本的に低濃度領域での酸化チタン表面反応は1次反応としてみられるが、この領域において反応速度は酸化チタン表面に接触あるいは吸着する物質の濃度に比例する。本試験では装置に供給される空気量がほぼ一定であるので、除去効率の大小は、より多くの物質を取り込める大表面積をもつか否かという点で決定されている。

## 【0026】

【発明の効果】この発明によると、炭化珪素質とアルミニナ質とを混合した基材、すなわち炭化珪素質による骨格多孔体をアルミニナ質で覆った構造の多孔性基材としたことにより、多孔質で割れ難く、光反応性半導体としての

性有機化合物(VOCl)の毒性が指摘されている。各種工業においても、悪臭防止法及びPTR法の制定によって、数多くの有害ガス状物質の処理をしなければならない状況になってきた。そこで、本発明の光触媒担持体が有機性ガスに対しても有効であるかどうか確認するため、代表的な有機性ガスのアセトアルデヒドを除去対象として試験を行った。

【0024】上記のフィルターA～Cを表6及び図4に示す試験機に搭載し、該試験機をステンレス製30m<sup>3</sup>の密閉試験室に設置した。そして、アセトアルデヒド臭気を5ppm前後まで充填した後に循環送風運転を開始し、所定の経過時間毎にアセトアルデヒド濃度を13.12型マルチガスモニター(INOVA社製)によって測定した。その結果を表7に示す。

【表6】

酸化チタン膜のクラック発生、剥離を抑制できるという大きな利点を得られ、高信頼性、長寿命の光触媒担持体を提供することができるようになる。また、その製法に同時焼成という手法を取り入れることにより、歩留り向上、時間短縮が可能となり、コストダウンにも貢献する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の試料Aについて、酸化チタン塗工前の基材表面を観察したSEM写真。

【図2】実施例の試料Bについて、酸化チタン塗工前の基材表面を観察したSEM写真。

【図3】実施例の試料Cについて、酸化チタン塗工前の基材表面を観察したSEM写真。

【図4】試験例4で使用した試験機の構造を示した概略断面図。

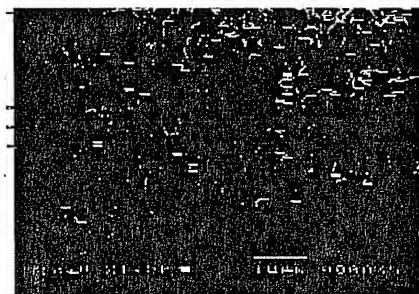
【図1】



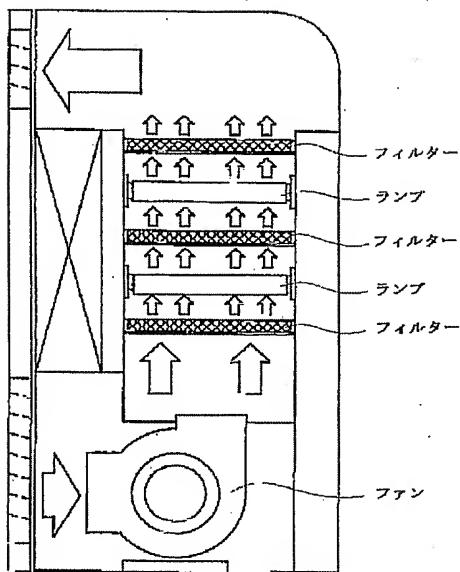
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号  
 B 01 J 27/224  
 35/04  
 C 04 B 38/00  
 41/85

F 1 (参考)  
 B 01 J 35/04 C  
 C 04 B 38/00 304 A  
 41/85 D  
 B 01 D 53/36 J

(72) 発明者 粟屋野 伸樹  
 神奈川県横浜市都筑区川向町957-7 盛  
 和工業株式会社内

(72) 発明者 石川 栄  
 神奈川県横浜市都筑区川向町957-7 盛  
 和工業株式会社内

(72) 発明者 高瀬 昭三  
 神奈川県横浜市都筑区川向町957-7 盛  
 和工業株式会社内

Fターム(参考) 4C080 AA07 AA09 BB02 BB05 CC01  
HH08 JJ03 KK08 LL10 MM02  
NN02 NN03 NN06 QQ03  
4D019 AA01 BA01 BA05 BB06 BB07  
BB08 BC07 BD01 CB04 CB06  
4D048 AA22 AB03 BA03X BA06X  
BA07X BA41X BA45X BB03  
CD05 EA01  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A  
BA01B BA04A BA04B BA48A  
BB15A BB15B BD05A BD05B  
CA01 CA10 CA17 DA06 EA11  
EB01 FB08 FB36

